PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-063452

(43)Date of publication of application: 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/06 C08F230/02 C09J175/14 C09J201/10 H01L 21/52

(21)Application number: 10-236712

24.08.1998

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(72)Inventor: ANDO KATSUTOSHI

(54) INSULATING DIE ATTACH PASTE

(57)Abstract:

(22)Date of filing:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an insulating die attach paste excellent in quick curability, heat resistance, and moisture resistance of adhesion by compounding a specific urethane di(meth) acrylate, a di(meth)acrylate, a phosphoric acid group—contg. (meth) acrylate, an alicyclic epoxidized alkoxysilane, an org, peroxide and/or an azo compd., and an insulating filler.

SOLUTION: This paste comprises (A) a urethane di(meth)acrylate obtd. by reacting a hydroxyalkyl(meth)acrylic acid, a polyalkylene glycol, and a diisocyanate, (B) a di(meth)acrylate of formula I, (C) a phosphoric—acid—group—contg. (meth)acrylate of formula II or III, (D) an alicyclic epoxidized alkoxysilane, (E) an org. peroxide and/or an azo compd., and (F) an insulating filler in such wt. ratios that: 0.1≤ A/B≤5, 0.001≤(C+D)/(A+B)≤0.05, 0.1≤C/D≤10, 0.01≤E/(A+B)≤0.05

CH2 TOR COOR OCOCR = CH2

.

 $CH_{e} = CHCOO(CH_{e})_{e} \cdot (COO(CH_{e})_{e})_{e} \cdot (COO(CH_{e})_{e})_{e}$

π

 $"CH_2 = OCH_2C5O(CH_2)_2 - (OCO(CH_2)_2]_2 OPO(OH)_6$

D

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

and 0.10≤F/(A+B+C+D)≤0.80.

02.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]

3705529

05.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-63452 (P2000-63452A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
C08F 290/06		C 0 8 F 290)/06		4J027
230/02		230	0/02		4J040
C 0 9 J 175/14		C09J 179	5/14		4 J 1 0 0
201/10		201	1/10		5 F O 4 7
H01L 21/52		H01L 2	1/52		E
		審查請求	未請求	請求項の数2	OL (全 8 頁)
(21)出願番号	特顧平10-236712	(71) 出願人			
(> . (ークライト株式会	•—
(22)出廣日	平成10年8月24日(1998.8.24)	() to		品川区東品川 2 7	「目5番8号
		(72)発明者			
					厂目5番8号 住友
			ベーク	ライト株式会社に	4
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁性ダイアタッチペースト

(57)【要約】

【課題】 本発明は、アクリレート樹脂を用い、速硬化性、耐熱性、有機基板に対する耐湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペーストの開発を試みたものである。 【解決手段】 下記(A)~(F)を必須成分とするダイアタッチペースト。

(A) ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメタクリレート (B) ジアクリレート及び/又はジメタクリレート (C) リン酸基含有アクリレート及び/又はリン酸基含有メタクリレート、 (D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキシシラン、 (E) 有機過酸化物及び/又はアゾ化合物、及び (F) 絶縁性フィラー。

特開2000-63452

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A) \sim (F) を必須成分とし、それぞれの重量比が $[a] \sim [f]$ で表される絶縁性ダイアタッチペースト。

(A) ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメタクリレート、(B) 一般式(1) で示されるジアクリ*

*レート及び/又はジメタクリレート(C)一般式(2)で示されるリン酸基含有アクリレート及び/又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタクリレート、(D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキシシラン、(E) 有 機過酸化物及び/又はアゾ化合物、及び(F) 絶縁性フィラー。

【化1】

$$CH_2 = CR_1COOR_2OCOCR_1 = CH_2 \quad (1)$$

(式中、R1: H又はCH3

R₂: 脂環族及び/又は芳香族基を含み、

炭素数10以上の置換基)

【化2】

[CH₂=CHCOO(CH₂)₂-(OCO(CH₂)₅)_a]_cOPO(OH)_b

(2)

(式(2)中、a: 0又は1、b: 0又は1、c: 0又は1、b+c=3)

【化3】

[CH₂=CCH₃COO(CH₂)₂-(OCO(CH₂)₅)₈]₆ OPO(OH)_b

(3)

(式(3)中、a: O又は1、b: O又は1、c: O又は1、b+c=3)

- [a] 0. $1 \leq A/B \leq 5$
- [b] 0. $001 \le (C+D) / (A+B) \le 0.05$
- [c] 0. $1 \le C/D \le 10$
- [d] 0. 001 \leq E/(A+B) \leq 0. 05
- [e] 0. $10 \le F / (A+B+C+D+E+F) \le 0.80$

【請求項2】 成分 F が平均粒径 3 0 μ m以下のシリカフィラーである請求項 1 記載のダイアタッチペースト。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する利用分野】本発明は、速硬化性及び耐湿接着性に優れた半導体接着用絶縁性ダイアタッチペーストに関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より半導体パッケージ組立工程において、半導体(ICチップ)をリードフレームに接着固定しワイヤーボンディング時のチップのズレを防止するためにダイアタッチペーストが用いられている。ダイアタッチペーストには半導体に蓄積する熱や静電気をリードフレームに逃すための導電性ペースト特に銀ペースト及び、それを必要としない絶縁性ペーストが存在するが、本発明は後者に関するものである。

【0003】従来より絶縁性ペーストはオーブンにて温 50 り重視されるようになってきている。この場合、おおよ

度150~200℃で1~2時間以上の時間をかけて熱硬化させるのが常法となっており、エポキシ樹脂をベースレジンとした製品が多く市場に出されている。しかしながら、最近のコンピューター量産化や低コスト化に伴い生産性の向上が要求されるようになりつつあり、絶縁性ペーストにも速硬化性が要求されるようになった。この場合、オーブン硬化では15分以内、熱盤硬化(インラインキュア)では1~2分がその開発ターゲットとなっている。

【0004】更に従来より、リードフレームの材質としては例えば42アロイや銅等(表面のメッキとして金、銀、ニッケル/パラジウム等)の金属が主流となっているが、最近ではコンピューターの高性能化のため、BGA(ボールグリッドアレイ)パッケージがさかんに用いられるようになってきている。そのため、チップ(半導体)とソルダーレジスト(有機基板)との接着性がかなり重視されるようになってきている。この場合、おおより重視されるようになってきている。この場合、おおよ

3

そ温度150℃~175℃で15分以内の硬化が要求さ れるため、新しい材料の開発が必要となっている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクリレー ト樹脂を用い、速硬化性、耐熱性、有機基板に対する耐 湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペーストを提供す るものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、下記

- (A)~(F)を必須成分とし、それぞれの重量比が
- [a] ~ [f] で表されるダイアタッチペーストであ

* (A) ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル 酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネート を反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメ タクリレート、(B)一般式(1)で示されるジアクリ レート及び/又はジメタクリレート

(C)一般式(2)で示されるリン酸基含有アクリレー ト及び/又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタ クリレート、(D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキ シシラン、(E)有機過酸化物及び/又はアゾ化合物、

10 及び(F) 絶縁性フィラー。

[0007]

【化1】

る。

$$CH_2 = CR_1COOR_2OCOCR_1 = CH_2$$
 (1)

(式中、R₁: H又はCH₂

R₂: 脂環族及び/又は芳香族基を含み、

炭素数10以上の置換基)

[0008]

※ ※ 【化2】 $[CH_2=CHCOO(CH_2)_2-(OCO(CH_2)_5)_a]_cOPO(OH)_b$

(2)

(式(2)中、a: 0又は1、 b: 0又は1、 c: 0又は1、 b+c=3

[0009]

★ ★【化3】 [CH₂=CCH₃COO(CH₂)₂-(OCO(CH₂)₅)_a]_c OPO(OH)_b

(3)

(式(3)中、a: 0又は1、 b: 0又は1、 c: 0又は1、 b+c=3

[0010]

- [a] 0. $1 \le A/B \le 5$
- [b] 0. $001 \le (C+D) / (A+B) \le 0.05$
- $0. 1 \leq C/D \leq 10$ [c]
- [d] 0. $0.01 \le E / (A+B) \le 0.05$
- [e] 0. $1.0 \le F / (A+B+C+D+E+F) \le 0.80$

[0011]

クリレート又はウレタンジメタクリレート(成分A)は 常法によりヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリ ル酸、アルキレングリコール、ジイソシアネートの反応 により合成される。

【0012】ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタク リル酸の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート 又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレ ート又はメタクリレートがある。アルキレングリコール の例としてはプロピレングリコールやテトラメチレング リコール等がある。又、ジイソシアネートの例としては 50 上昇する。

ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソ 【発明の実態の形態】本発明に用いられるウレタンジア 40 シアネート、トルエンジイソシアネート及びその水素添 加物等がある。

> 【0013】成分Bの一般式(1)で示されるジアクリ レート及び/又はジメタクリレートの例としては、ジメ チロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート等が 挙げられる。

> 【0014】成分Aと成分Bの配合比は0.1≤A/B ≦5であることが必要である。0. 1を下回るとペース トの硬化収縮が激しくなり、チップの反りや剥離を生じ る。逆に5を上回ると接着強度が低下し、粘度が著しく

5

【0015】次に、成分Cの一般式(2)で示されるリ * して ン酸基含有アクリレート及び/又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタクリレートは、カップリング剤として機能するものである。次に、脂環式エポキシ基を有するアルコキシシランとは例えば、信越化学工業(株)・製、KBM-303等が知られている。成分Cと成分Dの総添加量は成分A及び成分Bの総重量に対して0.0 速度 01 \leq (C+D) / (A+B) \leq 0.05であることが好ましい。0.001を下回ると接着性に効果を示さず、0.05より多いと成分Cと成分Dの反応に伴い粘 10 い。度が著しく上昇するとともに接着性がかえって低下する。

【0016】本発明において成分Cと成分Dは必須成分であり一方が欠けても本発明を具現する事はできない。その構成比は $0.1 \le C/D \le 10$ が好ましい。0.1を下回るとアルコキシシランの濃度が低くなり接着界面への効果が低下する。また10を越えるとリン酸基濃度が高くなり必要以上に接着界面に作用し接着性を低下させてしまう。

【0017】成分C及び成分Dの作用としてはは両者が 20 混合することにより、脂環式エポキシが重合し、側鎖に アルコキシシランがあるオリゴマーが生成し、界面への 接着が強固になると推定される。

【0018】次に有機過酸化物の例としては、キュミル パーオキシネオデカネート、tーブチルパーオキシネオ デカネート、1ーシクロヘキシル-1-メチルエチルパ ーオキシネオデカネート、1,1,3,3ーテトラメチ ルブチルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネー ト、ビス(4ープチルシクロヘキシル)パーオキシジカ 30 ーボネート、tーブチルパーオキシイソプロピルモノカ ーボネート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパ ーオキシベンゾエート、tーブチルパーオキシ3,5, 5-トリメチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシー 2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパ ーオキシー2-エチルヘキサネート等があり、アゾ化合 物の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリ ル、1,1'ーアゾビス(1ーアセトキシー1ーフェニ ルエタン) 等がある。

【0019】これら有機過酸化物及び/又はアゾ化合物は単独あるいは硬化性を制御するため2種類以上を混合*

* して用いることもできる。更に、樹脂の保存性を向上するために各種重合禁止剤を予め添加しておくことも可能である。

【0020】これら有機過酸化物及び/又はアゾ化合物の添加量としては0.001 \le E/(A+B) \le 0.05であることが好ましい。0.001より少ないと硬化速度が遅くなり、0.05より多いと有機過酸化物及び/又はアゾ化合物同士の反応等により接着強度が低下したり、ペーストのポットライフが悪くなり好ましくない。

【0021】次に絶縁性フィラーの例としては、シリカ、アルミナ、窒化アルミ、ポリイミド等があり、一般的にはシリカを使用する。平均粒径としては、 30μ m以下のものが好ましい。平均粒径が 30μ mより大きいと接着剤層の厚みが制御しにくく好ましくない。添加量としては、全ペーストに対し10重量%から80重量%の範囲であることが好ましい。10%に満たない場合や80%を超える場合、塗布作業性において好ましくない。

【0022】本発明における樹脂ペーストは必要により 反応性希釈剤、溶剤、消泡剤、界面活性剤、チキソ調製 剤、エラストマー等の添加剤を用いることができる。 【0023】本発明者は、アクリレート樹脂を用いるこ とにより、従来のエポキシ樹脂系に比較して硬化反応速 度を著しく速くすることに成功した。更に有機基板との 密着性及び有機基板との線膨張率差を低減するために柔 軟なウレタンアクリレート樹脂を混合した。またこのア クリレート樹脂系において、絶縁ペーストは銀ペースト に比較すると弾性率が著しく低下するため接着強度が得 られないという現象が観測されたが、反応性希釈剤とし てかさ高い置換基を有する二官能 (メタ) アクリレート を用いることにより架橋密度を増すことでその現象を妨 げた(この場合、かさ高い置換基の役割は、耐熱性の向 上、硬化収縮の軽減等である)。カップリング剤として はリン酸系カップリング剤(成分C)及び脂環式エポキ シ基含有カップリング剤(成分D)を混合することが重 要となる。これはおそらく成分Cのリン酸基により成分 Dの脂環式エポキシ基が開環し、その際の生成物が接着 性向上に関与しているのではないかと考えられる。

40 【0024】以下本発明を実施例で具体的に説明する。 【0025】 【実施例】

実施例〕

ヒドロキシエチルアクリレート、テトラメチレングリコール、イソフォロンジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレート(東亞合成(株)・製、アロニックスM-1600) 50重量部ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)・製、DCP-A) 100重量部リン酸基含有メタクリレート(日本化薬(株)、KAYAMER,PM-21)1重量部

7

脂環式エポキシアルコキシシラン(信越化学工業(株)、KBM-303)

0.5重量部

有機過酸化物開始剤(日本油脂(株)、パーヘキサ3M)

1. 1重量部

【0026】上記原料を全て添加後、直ちに再び3本ロールにて混練、得られた溶液(ワニスという)40重量部に対して、シリカフィラー(電気化学工業(株)・製、FB-30、平均粒径 6μ m)40重量部及びシリカフィラー((株)アドマチックス・製、SO-25R、平均粒径 0.5μ m)20重量部を混合し、再度3 10本ロールにて分散混練する。続いて真空下脱泡処理をして絶縁性ダイアタッチペーストを得た。

【0027】得られたペーストの粘度は、E型回転粘度計を用いて2.5 r p mでの値を測定した。更に有機基板上に得られた銀ペーストを塗布後6 m m 角のチップをマウントし、熱盤上(170℃、120秒)及びオーブン内(150℃15分)にて硬化させた。但し、この場合有機基板としてビスマレイミドートリアジン(BT)レジン製基板上にソルダーレジスト(太陽インキ社・製、PSR-4000/CA-40)を形成したものを20用いた。接着強度は常温(25℃)及び熱時(200℃)にて自動せん断強度測定装置(DAGE社製,BT-100)を用いて測定した。

【0028】更に、オーブンにて硬化したサンプルを吸湿処理(温度85℃/湿度85%/72時間)させた後の接着(熱時)強度も併せて測定した。これは半導体パッケージの長期信頼性の指標となるものであり、接着強度の低下が少ないほど良好とされている。

【0029】また、実際にワイヤーボンディングシミュレーションを行った後のチップの剥離状況を超音波探傷機を用いて観測した。その剥離の有無を表中に示す。結果として実施例に示す処方(配合比率)にて調製したペーストはオーブン/熱盤硬化ともに充分な接着強度を示し、ワイヤーボンディングによるチップの剥離は全く観測されなかった。従って、半導体パッケージとしての信頼性の高いものである。

【0030】実施例2~5、比較例1~6 表中に示した組成にした以外は実施例1と全く同様にして絶縁性ペーストの作製及び評価を行った。

【0031】 【表1】

	6.7	米島を一	天 施例2	吴	実施例4	実施例5	
フレダンアクリレート1	€	13	19	13	19	13	
シアクリレート1	(B)	26	20	56	50	26	9
NAC.	(O)	0.26	0.26	0.52	0.26	0.26	
证分 D	(<u>a</u>)	0.13	0.13	0.52	0.13	0.13	
国台開始到1	Œ)	0.29	0.29	0.29	0.29		
医白斑结磨2	(E)					0.3	
7021	(F)	40	40	8	20	40	
77,72	(F)	20	20	50	10	20	
A)/(B)		0.50	0.95	0.50	0.95	0.50	
(C)+(D)]/((A)+(B))		0.010	0.010	0.026	0.010	0.010	
C)/(D)		2	2	_	2	2	
E)/((A)+(B))		0.007	0.007	0.00	0.007	0.007	
(F)/!(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)]		0.60	09.0	09.0	0.43	09.0	
ペースト粘度(PS)		150	242	232	133	155	
有機基板に対する接着性(熱盤硬化)							
接着強度(kg/6X6mm)常温		38	ထ	35	37	35	
接着強度(kg/6X6mm)200°C		8.8	6.7	8.0	8.9	8.2	
5機基板に対する接着性(オーブン硬化)							
接看強度(kg/6X6mm)常温		45	37	39	42	43	
接着強度(kg/6X6mm)200°C		12	9.5	10.0	=	=	
依着5		8.3	7.2	7.9	7.7	7.5	
ワイヤーホンティング後の剝離		無し	無し	#	無し	無し	
総合評価		0	0	0	С	С	10

【0032】 【表2】

		記号	比較例1	比較例2	比較例3	1上數例4	比較例2 比較例3 比較例4比較例5 比較例6	H.較砌6
翠	ウレタンアクリレート1	3	38	-	13	13		13
ゼ	ウレタンアクリレート2						13	2
(IJ	(B)	1	38	56	26	26	
	ンアクリレート2							26
	政分の	(3)	0.26	0.26	0.26	0	028	0.26
論	成分O ・	(<u>a</u>	0.13	0.13	0	0.13	0.13	0.13
)	與何里拓第1	(E)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	
	レルル・	Œ.	40	40	40	40	40	40
T	7) MZ	(F)	20	20	20	20	20	20
	-		38	0.026	0.50	0.50	0.50	0.50
Ħ	((C)*(D)/(A)*(B)}		0.010	0.010	0.007	0.003	0.010	0.010
mel.	(G)/(U)		2	2	-	0	2	2
	₹		0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.00
T	(F)/{(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)}		09'0	09.0	0.60	09.0	09.0	0.60
	ペースト粘度(PS)		332	26	139	145	243	128
	有機毒板に対する接着性(熱盤硬化)						2	
	接看強度(kg/6X6mm)常温		12	22	30	32	36	25
+*	接着強度(kg/6X6mm)200°C		22	6.0	4.5	4.2	32	33
世								
	接責強度(kg/6X6mm)常温		15	72	36	33	37	31
	接面短度(kg/6X6mm)200°C		3.2	0.2	3.6	3.2	3.5	3.1
			1.2	0.1	2.9	2.6	2.9	2.6
	ソイヤーボンフィングの刺蛇		有り	有り	相り	有り	有り	有印
7	Ξl		×	×	×	×	×	×
	(+1) 85°C,85%RH72時間後							

【0033】表中の化合物の説明

ウレタンアクリレート1:ヒドロキシエチルアクリレート、テトラメチレングリコール、イソフォロンジイソシアネートから成るウレタンジアクリレート(東亞合成(株)・製、アロニックスM-1600)

ウレタンアクリレート2:ポリエステル構造を含有する ウレタンジアクリレート(東亞合成(株)・製、アロニッ クスM-1100)

ジアクリレート 1:ジメチロールトリシクロデカンジア クリレート (共栄社化学 (株)・製、ライトアクリレー トDCP-A) 40 ジアクリレート2:1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (共栄社化学 (株)・製、ライトアクリレート1.6 H X - A)

成分C: 一般式(3) においC a = 1, b = 1, c = 2 成分D: 脂環式エポキシ基含有アルコキシシラン(信越化学工業(株)・製、K B M - 3 D D D D

重合開始剤 1:1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(日本油脂(株)・製、パーヘキサ3M)

重合開始剤2:和光純薬工業(株)・製、2,2'-アゾ 50 ビスイソブチロニトリル

* [0034]

13

シリカ1: FB-30 (電気化学工業(株)・製、平

均粒径6μm)

シリカ2: SO-25R((株)アドマチックス・製、

平均粒径 0.5 μm)

【発明の効果】本発明により、速硬化性、耐熱性、有機 基板に対する耐湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペ ーストを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AG04 AG09 AG12 AG14 AG23 AG24 AG27 BA02 BA16 BA19 CA10 CA14 CA15 CA18 CA29 CA36 CB03 CB09 CC02 CD09 4J040 FA151 FA152 FA161 FA162 FA212 FA291 FA292 GA02 HA306 HB14 HB41 HD35 JA05 KA03 KA42 LA05 LA07 NA20

> 4J100 ALO8R ALO9P AL66P AL66Q BAO3Q BA15R BA39P BA64R BCO2Q CAO5 DA57 FAO3 JA03 JA44 5F047 AA11 BA33 BB11

14